

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C11D 1/28, 1/10, 1/34, A61K 7/50

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/40124**

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

30. Oktober 1997 (30.10.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01298

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1997 (14.03.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 16 096.0

23. April 1996 (23.04.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; DPA-  
Patentwesen/PB 15, D-45764 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KWETKAT, Klaus [DE/DE];  
Münsterstrasse 9, D-44534 Lünen (DE). BROCK, Michael  
[DE/DE]; Ahornstrasse 18, D-46514 Schermbeck (DE).  
KOCH, Herbert [DE/DE]; Hindemithstrasse 4, D-46282  
Dorsten (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, JP, US, europäisches  
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: USE OF ANIONIC GEMINI TENSIDES IN FORMULATIONS FOR WASHING, CLEANING AND BODY CARE AGENTS

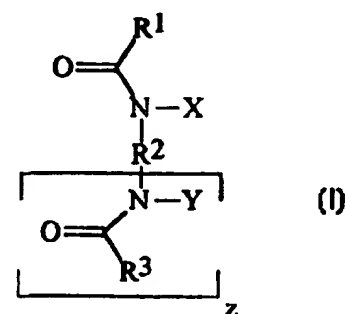
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ANIONISCHEN GEMINITENSIDEN IN FORMULIERUNGEN FÜR WASCH-,  
REINIGUNGS- UND KÖRPERPFLEGEMITTEL

(57) Abstract

The present invention relates to the use of anionic gemini tensides of the formula (I), in which  $R^1$  and  $R^3$  are, mutually independently, a hydrocarbon radical with 1 to 22 carbon atoms,  $R^2$  is a spacer containing 0 to 100 alkoxy groups, and X and Y, mutually independently, are functional groups and the degree of substitution  $z = 1$  to 10, in washing, cleaning and body care agents in which the proportion of said tensides amounts to at least 0.1 %.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von anionischen Gemin tensiden gemäß der Formel (I), wobei  $R^1$  und  $R^3$  unabhängig voneinander je für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen Spacer, der 0 bis 100 Alkoxygruppen enthält, stehen und X und Y unabhängig voneinander funktionelle Gruppen bedeuten und der Substitutionsgrad  $z = 1$  bis 10 beträgt, in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, in denen sie zu wenigstens 0,1 % enthalten sind.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CJ	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von anionischen Geminittensiden in Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel

5 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von anionischen Geminittensiden, gemäß der Formel (I) in Formulierungen für das Waschen und Reinigen von Textilien, das Reinigen von harten Oberflächen und das Reinigen und Waschen von Haut und Haar.

10 Die Zusammenstellung von Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel ist eine komplexe Aufgabe, da die Formulierungen in der Lage sein müssen, Verschmutzungen der verschiedensten Art von sehr unterschiedlichen Oberflächen zu entfernen. Besonders die schnelle und effiziente Entfernung von fettigen oder öligen Anschmutzungen ist im allgemeinen  
15 problematisch. Neben den ausschließlich reinigungstechnischen Anforderungen werden die ökotoxikologischen Anforderungen an Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel immer stringenter.

Zur Schonung der natürlichen Ressourcen gehört jedoch nicht allein die  
20 Verwendung von Tensiden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sondern ganz besonders auch die Herstellung von bei gleichbleibendem Rohstoffeinsatz immer wirksameren Formulierungen, die trotzdem den Anforderungen an ihre biologische Abbaubarkeit und Hautmildheit genügen. Darüber hinaus müssen die immer kompakter werdenden tensidhaltigen Formulierungen für Wasch- und  
25 Reinigungsmittel auch bei ebenfalls aus ökologischen Gründen sinkender Wassermenge in der Waschflotte schnell in Wasser löslich sein.

All diese Anforderungen lassen sich nicht mehr allein auf physikalischem Wege erfüllen, sondern erfordern den Einsatz leistungsfähigerer Tenside.  
30 Die als "New Generation of Surfactants" bezeichneten Gemini- oder auch Zwillingtenside (M. J. Rosen, Chemtech, No. 3 (1995) 30) sind, sofern ihre Struktur optimal gewählt ist, Tenside mit einer deutlich höheren Leistungsfähigkeit als ihre konventionellen Äquivalente und bieten darüber hinaus, bei der Wahl der richtigen Strukturvariante, eine hohe Multifunktionalität und helfen somit, die Wasch- bzw. Reinigungsleistung pro Masseneinheit der  
35 Formulierung zu steigern.

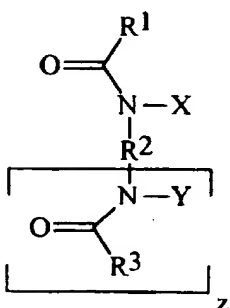
Bei den in den Anmeldungen WO 95/19953 und WO 95/19955 beschriebenen Geminipolyhydroxyfettsäure- und Geminipolyetherfettsäureamiden handelt es sich um nichtionische Geminitside. Im Vergleich zu den heute bekannten nichtionischen Tensiden bieten diese Verbindungen jedoch keine besondere

5 Steigerung der Effizienz pro Einsatzmasse. Auch kann die Multifunktionalität dieser Verbindungen nur durch eine deutliche Steigerung der Molekülmasse erzielt werden, was hinsichtlich der Schonung des Ökosystems als eher kontraproduktiv betrachtet werden muß.

10 Werden jedoch anionische Geminitside, wie sie in DE-A 44 40 328 beschrieben sind (Formel I), eingesetzt, kommt man zu einer signifikanten Effizienzsteigerung gesamter Endformulierungen. Das ist möglich, weil die anionischen Geminitside deutlich effizienter als konventionelle anionische Tenside hinsichtlich beispielsweise der kritischen Mizellbildungs-

15 konzentration, Grenzflächenspannung, Wasserlöslichkeit, Härtestabilität, Lösungsvermittelnder Wirkung und Waschkraft und darüber hinaus aufgrund ihrer besonderen Struktur besonders hautmild und biologisch abbaubar sind.

Formel (I):



Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von mindestens 0,1 % anionischen Geminitsiden gemäß der Formel (I), in Wasch-, Reinigungs- und Körperpflege-

mitteln, wobei  $R^1$  und  $R^3$  unabhängig voneinander je für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen, und  $R^2$  für einen

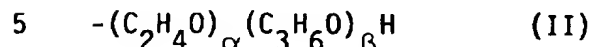
Spacer aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoff-, 0 bis 20 Stickstoff-, 0 bis 4 Schwefel-

und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 funktionelle Seitengruppen, wie z. B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen, aufweist und der 0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 20, Alkoxygruppen enthält, steht, X und Y unabhängig voneinander funktionelle Gruppen bedeuten und der Substitutionsgrad  $z = 1$  bis 10 beträgt. Eine ausführliche Beschreibung verschiedener Ausführungen des Spacers ist in

30

der Deutschen Patentanmeldung 44 40 328 enthalten, die wir hiermit als Referenz anführen.

X oder Y steht für einen Substituenten der Formel II



mit  $\alpha = 0$  bis 50, vorzugsweise  $\alpha = 10$  bis 30,

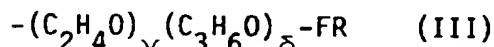
$\beta = 0$  bis 60, vorzugsweise  $\beta = 20$  bis 40,

und  $\alpha + \beta = 1$  bis 100, vorzugsweise  $\alpha + \beta = 10$  bis 50,

wobei  $R^2$  nicht  $C_2H_4$  ist, wenn  $\beta = 0$  ist,

10 und X und Y für einen Substituenten der Formel III

oder X oder Y stehen unabhängig voneinander für Substituenten der Formel III



mit jeweils  $\gamma = 0$  bis 20, vorzugsweise  $\gamma = 0$  bis 8,

15  $\delta = 0$  bis 20, vorzugsweise  $\delta = 0$  bis 12,

und  $\gamma + \delta = 1$  bis 40, vorzugsweise  $\gamma + \delta = 5$  bis 20,

wobei die Alkoxideinheiten statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist,

und wobei FR für einen funktionellen Rest  $-CH_2-COOM$ ,  $-SO_3M$ ,  $-P(O)(OM)_2$ ,

20  $-C_2H_4-SO_3M$  oder  $-O-C(O)-C_2H_3(SO_3M)-CO_2M'$

mit M, M' = Alkali-, Ammonium-, Alkanolammonium- oder  $\frac{1}{2}$  Erdalkaliion steht.

Der Alkoxylierungsgrad ist jeweils ein Mittelwert und kann jeden beliebigen, auch nicht ganzzahligen Wert in den angegebenen Grenzen annehmen.

Neben mindestens 0,1 % anionischem Geminitsid gemäß der Formel (I), das als Mischung verschiedener Homologen der gleichen Grundstruktur (sowohl hinsichtlich der C-Kettenlänge der lipophilen Ketten als auch des Spacers oder der Alkoxyetherketten) und Mischung von Verbindungen mit verschiedenem Funktionalisierungsgrad, zum Beispiel Sulfierungsgrad zwischen 1 und 2, vorliegen kann, können die erfindungsgemäßen Formulierungen für Wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemittel noch jeweils wenigstens 0,001, vorzugsweise wenigstens 0,1 % einer oder mehrerer Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelkomponenten, die im folgenden näher erläutert werden, enthalten. Alle Prozentangaben sind als Gewichtsprozente zu verstehen, es sei

denn, die Prozentangabe wird explizit auf eine andere Größe bezogen. Als solche Komponenten sind die folgenden zu nennen:

5 a) Enzyme: Eine ganze Reihe von Enzymen können in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein, so zum Beispiel Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie Mischungen der jeweiligen Enzyme. Auch andere Enzyme können in die Waschmittelformulierungen eingearbeitet werden, wobei sie, wie die vorgenannten, von verschiedenster Herkunft aus Bakterien, Pilzen, z. B. Hefepilzen, und anderen Pflanzen stammen, aber auch tierischen Ursprungs sein können.

10 Unterschiedliche Faktoren bestimmen die Auswahl einzelner Enzyme, wie beispielsweise die pH-Aktivitäts- und / oder -Stabilitätsoptima, die Thermostabilität, die Stabilität gegenüber verschiedenen Tensiden, Buildern usw. Enzyme werden in Einwaagen bis zu 50 mg, bevorzugt 0,01 mg bis 3 mg  
15 aktives Enzym auf ein Gramm Waschmittelformulierung eingesetzt, d. h. 0,001 % bis ca. 5 % in den Waschmittelformulierungen. Für Proteasen gilt eine Einsatzkonzentration einer Aktivität von 0,005 bis 0,1 Anson Einheiten (Anson Units = AU) pro Gramm Formulierung.

20 b) Enzymstabilisatoren: Dazu gehören wasserlösliche Quellen von Calcium- oder/und Magnesiumionen, die häufig zugesetzt werden müssen, damit das Buildersystem nicht auch diese Zentralatome der Enzyme entfernt und sie damit deaktiviert. Calciumionen sind hier im allgemeinen effektiver als Magnesiumionen. Zusätzliche Stabilisierung kann durch den Zusatz von  
25 Boraten (z.B. Severson, US 4 537 706) erfolgen. Typischerweise enthalten die Formulierungen 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 Millimole Calciumionen pro Liter Endformulierung.

Obwohl die Konzentration in verschiedenen Formulierungen abhängig von den  
30 verwendeten Enzymen variieren kann, sollten immer genug Calciumionen nach der Komplexbildung durch das Buildersystem und durch Seifen verfügbar sein, um die Enzyme aktiviert zu halten. Jedes wasserlösliche Calcium- oder Magnesiumsalz kann verwendet werden. Es seien hier die folgenden Beispiele, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf einzuschränken, erwähnt:  
35 Calciumchlorid, -formiat, -sulfat, -hydroxid, -malat, -maleat, -acetat und die entsprechenden Magnesiumsalze. Abhängig von der Menge und Art der

verwendeten Enzyme enthalten die Waschmittelformulierungen 0,05 % bis 2 % wasserlösliche Calcium und / oder Magnesiumsalze.

5 Boratstabilisatoren sind zu 0,25 % bis 10 %, bevorzugt 0,5 % bis 5 % und besonders bevorzugt 0,75 % bis 3 %, berechnet als Borsäure, in den Formulierungen enthalten. Die zugesetzten Boratstabilisatoren müssen in der Lage sein, Borsäure bilden zu können. Hier ist der direkte Einsatz von Borsäure bevorzugt, doch können auch, ohne darauf einzuschränken, Boroxid, Borax, andere Alkaliborate und substituierte Borsäuren wie z. B. Phenyl-, Butyl- und p-Bromphenylborsäure eingesetzt werden.

10

c) Bleichsysteme - Bleichmittel und Bleichaktivatoren: Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist die Verwendung eines Bleichsystems, sei es Bleichmittel und -aktivator oder lediglich ein Bleichmittel, optional. Sofern verwendet, werden die Bleichmittel in Mengen von 1 bis 30 %, bevorzugt 5 bis 20 %, eingesetzt. Sofern eingesetzt, werden Bleichaktivatoren in 15 Mengen von 0,1 bis 60 % des Bleichmittels verwendet. Bevorzugt werden 0,5 bis 40 % Bleichsystem, bezogen auf die Formulierung. Alle für die Reinigung von Textilien, harten Oberflächen (Industrie- und Haushaltsreiniger, Geschirrspülmittel) oder andere Reinigungsaufgaben geeignete Bleichmittel 20 können eingesetzt werden. Dazu zählen sowohl auf Sauerstoffbasis arbeitende Bleichmittel wie auch andere Systeme. Perborate, z. B. Natriumperborate, sei es als Mono- oder Tetrahydrat, können eingesetzt werden, ebenso wie Percarbonsäure-Bleichmittel und deren Salze. Zu den geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Magnesiumperoxyphthalat-hexahydrat, Magnesium-meta- 25 chlorperbenzoat, 4-Nonylamino-4-oxoperoxybutansäure, Diperoxydodecandisäure und, besonders bevorzugt, 6-Nonylamino-6-oxoperoxycaprinsäure (Burns et al., US 4 634 551). Persauerstoffbleichmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Zu geeigneten Vertretern dieser Klasse zählen Natriumcarbonatperoxohydrat und vergleichbare Percarbonate, Natriumpyrophosphatperoxohydrat, 30 Harnstoffperoxohydrat, Natriumperoxid und Persulfatbleichmittel. Auch Mischungen von Bleichmitteln können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen eingesetzt werden.

Persauerstoffbleichmittel werden bevorzugt mit Bleichaktivatoren kombiniert, zu denen, ohne die erfindungsgemäßen Formulierungen darauf zu 35 beschränken, Nonanoyloxy-phenylsulfonat, Tetraacetylenylendiamin und deren Mischungen sowie andere in US 4 634 551 erwähnte Kombinationen von Bleich-

mitteln und -aktivatoren gehören. Ganz besonders bevorzugt als Bleichaktivatoren sind Amidderivate der Formeln  $R^1N(R^5C(O)R^2C(O)L$  oder  $R^1C(O)N(R^5)R^2C(O)L$ , wobei  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  ein Wasserstoffatom oder Alkyl-, Aryl- oder Alkylaryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und L jedwede für nucleophile Reaktionen geeignete Abgangsgruppe (z. B. Phenylsulfonat) bedeuten. Als Beispiele seien hier die folgenden Verbindungen erwähnt: (6-Octanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Nonanamido-caproyl)oxyphenylsulfonat, (6-Decanamidocaproyl)oxyphenylsulfonat und deren Mischungen. Acyllactamaktivatoren gehören zu einer anderen Klasse bevorzugter Bleichaktivatoren, hier besonders Acylcaprolactam und Acylvalerolactam mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- und Alkylaryl-acylgruppen, die 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthalten. Unter den nicht auf Sauerstoff basierenden Bleichmitteln gehören sulfonierte Zink- und/oder Aluminium-phthalocyanine zu den bevorzugten Systemen.

d) Buildersysteme: Ebenfalls optional können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel Buildersysteme (Gesamtbuilder), die aus wasserenthärtenden Silikaten und sonstigen anorganischen und/oder organischen Buildern bestehen, enthalten. Sie werden in Waschmittelformulierungen eingesetzt, um die Partikelschmutzentfernung zu unterstützen und die Wasserhärte zu kontrollieren. Flüssigformulierungen enthalten 0 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 50 % und besonders bevorzugt 5 bis 30 % Gesamtbuilder. Granulierte Formulierungen enthalten 0 bis 80 %, bevorzugt 10 bis 80 % und besonders bevorzugt 15 bis 50 % Gesamtbuilder. Höhere Konzentrationen sollen hier jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zu den anorganischen Buildern zählen insbesondere Silikate und Alumosilikate.

Beispiele für Silikatbuilder sind Alkalisilikate, besonders solche mit  $SiO_2 : Na_2O$  im Verhältnis 1,6 : 1 bis 3,2 : 1 und Schichtsilikate wie Natriumsilikate vom Typ  $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$  (M steht für Na oder H,  $x = 1,9 - 4$ ,  $y = 0-20$ ). Besonders bevorzugt ist der mit SKS-6 bezeichnete Typ. Auch Magnesiumsilikate können hier eingesetzt werden. Alumosilikate sind ebenfalls nützlich in den erfindungsgemäßen Formulierungen und besonders wichtig in granularen Waschmittelformulierungen. Die verwendbaren Alumosilikatbuilder können mit der empirischen Formel  $[M_z(zAlO_2)_y] \cdot xH_2O$



beschrieben werden, z und y nehmen Werte von wenigstens 6 an, das molare Verhältnis von z zu y liegt im Bereich von 1,0 bis 0,5, x nimmt Werte von ca. 0 bis 30 an. Es kann sich sowohl um kristalline als auch um amorphe, synthetische oder natürlich vorkommende Alumosilikate handeln. Die Silikat-  
5 builder können zu 0 bis 60 % enthalten sein.

Zu den anorganischen Buildern zählen weiterhin, ohne die Formulierungen darauf einzuschränken, Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten (z. B. Tripolyphosphate, Pyrophosphate und polymere  
10 Metaphosphate), Phosphonate, Carbonate (auch Bicarbonate und Sesquicarbonat) und Sulfate.

Auch organische Builder gehören zu den verwendbaren Buildern. Dazu gehören Polycarboxylate, wie Ethercarboxylate, (cyclisch oder acyclisch), Hydroxypolycarboxylate, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethoxybernsteinsäure, die alle in Form der Säure oder ihrer Alkali-,  
15 Ammonium- oder Organoammoniumsalze eingesetzt werden können. Alkyl-, Ammonium- oder Organoammoniumsalze der Polyessigsäure sind ebenso geeignet wie Salze der Zitronensäure oder Kombinationen von verschiedenen Buildern. Alkenylbernsteinsäuren und -salze sind besonders bevorzugte organische  
20 Builder. Monocarbonsäuresalze können ebenso entweder allein oder in Kombination mit einem der vorgenannten Builder in die Formulierungen eingearbeitet werden.

25 Die anorganischen (ohne Silikate) und/oder organischen Builder sind zu 0 bis 40 % enthalten.

e) Schmutzlösepolymeren: Sämtliche zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlösepolymeren können als Ingredienzien in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden. Als Bestandteil von Formulierungen tragen Schmutzlösepolymeren zu einer leichteren Ablösung von Öl- und Fettschmutz bei, insbesondere bei Waschvorgängen und bei der Textilveredelung. Schmutzlösepolymeren zeichnen sich dadurch aus, daß sie sowohl hydrophile wie auch  
30 hydrophobe Bauelemente besitzen. Die Wirkungsweise von Schmutzlösepolymeren beruht auf einer Modifizierung der Faseroberfläche von Polyester- bzw.  
35

Baumwoll/Polyestermischgeweben mit Hilfe des hydrophilisierenden Polymers. Dabei bewirkt das hydrophile Segment des Schmutzlösepolymer eine leichtere Benetzung der Oberfläche, während das hydrophobe Segment als Ankergruppe fungiert.

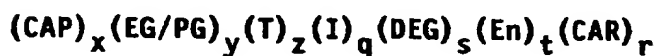
5

Der Feuchtigkeitstransport (Wasserabsorption und Saugfähigkeit) wird bei den mit dem Schmutzlösepolymer behandelten hydrophoben Geweben wie Polyester oder Polyester/Baumwollmischgeweben erheblich verbessert. Außerdem verleihen sie den Stoffen antistatische und Gleiteigenschaften, wodurch die Handhabung dieser Fasern beim Schneiden und Nähen (Textilverarbeitung) erleichtert wird. Die Behandlung des Gewebes mit dem Schmutzlösepolymer ist als eine Art Imprägnierung zu verstehen, d.h. das Schmutzlösepolymer verbleibt für mehrere Waschcyclen auf der Faser.

10

15 Zur wichtigsten Gruppe von Schmutzlösepolymeren gehören Poly- bzw. Oligo-ester auf Basis Terephthalsäure/Polyoxyalkylenglykole/monomere Glykole. Schmutzlösepolymer dieser Gruppe werden schon seit mehreren Jahren vermarktet. Zu den wichtigsten Verkaufsprodukten zählen u.a. ZELCON (Du Pont), MILEASE T (ICI), ALKARIL QCF/QCJ (Alkaril Inc.) und REPEL-O-TEX (Rhone-Poulenc). Bevorzugt sind im Rahmen dieser Erfindung Schmutzlösepolymer, die sich durch folgende empirische Summenformel beschreiben lassen:

20



25

Dabei repräsentiert (CAP) sog. "capping groups", die das Polymer am Ende verschließen. Der Endgruppenverschluß trägt zur Stabilisierung der Polymeren bei. Dabei steht (CAP) für eine Vielzahl von möglichen Endgruppen. Bevorzugte Endgruppen sind u.a. Sulfo-arylgruppen, wie z.B. die Sulfobenzoyl-Gruppe, die in Form einer Umesterung mit Sulfobenzoesäurealkylester eingeführt werden kann. Der Einbau von Endgruppen wirkt sich dabei zum einen regulierend auf das Molekulargewicht aus, andererseits führt er zur Stabilisierung der gewonnenen Polymeren. Neben Sulfoaryl-Gruppen können auch ethoxylierte oder propoxylierte Hydroxyethan- und Hydroxypropansulfonate, so wie sie beispielsweise in WO 95/02029 und WO 95/02030 beschrieben sind, eingesetzt werden.

30

35

Bevorzugte Endgruppen sind auch Poly(oxyethylen)monoalkylether, in denen die Alkylgruppe 1 bis 30 C-Atome enthält und bei denen die Polyoxyethylen-  
gruppe aus 2-200 Oxyethyleneinheiten besteht. Endgruppen dieser Art werden  
z.B. in WO 92/17523 und DE 40 01 415 beschrieben. In EP 0 253 567 und EP 0  
5 357 280 werden im besonderen solche endgruppenverschlossenen Polyester  
(capped polyesters) beschrieben, die zum einen durch nichtionische Gruppen  
wie z.B. C1-C4-Alkyl, C1-C4-Hydroxylalkyl, C1-C4-Acyl als auch durch  
ionische Succinatgruppen verschlossen werden. Grundsätzlich sind auch  
Mischungen verschiedener Endgruppen möglich, wobei x Werte von 0-2 annimmt.

10 Die Gruppe (EG/PG) steht für eine Oxyethylenoxy-, Oxypropylenoxy-Gruppe  
oder Mischungen davon, wobei y Zahlenwerte von 0 bis 80 annimmt. Als eine  
Variation der o.g. Polyester wird auch das Einbringen von verzweigten  
monomeren Glykolbausteinen beschrieben wie 1,2-Butylen- und 3-Methoxy-1,2-  
15 Propylenglykolen (EP 0 241 985).

Die Gruppe (T) steht u.a. für eine Terephthaloylgruppe, die im Polymer  
sozusagen als Ankergruppe zwischen Schmutzlösepolymer und Substrat (Faser)  
fungiert. Bei sämtlichen zum Stand der Technik gehörenden Schmutzlöse-  
20 polymeren auf Oligo- bzw. Polyesterbasis ist die Gegenwart von  
Terephthaloyl-Gruppen essentiell für die Performance dieses Additivs. Neben  
Terephthaloylgruppen können jedoch auch aliphatische Analoga vertreten  
sein, wie z.B. Adipate, die durch Adipinsäure bzw. Adipinsäurediester  
eingebaut werden können. In DE 44 03 866 werden z.B. amphiphile Polyester  
25 beansprucht, die neben aromatischen auch aliphatische Dicarbonsäuren  
beinhalten und als Waschmitteladditiv bzw. Schmutzlösepolymer eingesetzt  
werden. Dabei nimmt z Werte von 1 bis 50 an.

Jedes (I) steht für eine interne anionische Gruppe mit  $q = 0-30$ . Der Einbau  
30 von anionischen Gruppen, in erster Linie Sulfoisophthaloyl-Gruppen in das  
Polymergerüst, stellt sich als sehr vorteilhaft für die Performance des  
Schmutzlösepolymer heraus. Die Sulfoisophthaloyl-Gruppen stabilisieren das  
Polymer und inhibieren den Übergang von der gewünschten amorphen Form zur  
schlechter löslichen kristallinen Form des Polymers. In US 4 427 557 und EP  
35 0 066 944 werden solche anionischen Modifikationen der o.g. Polyester  
beschrieben, die als eine weitere Polymerisationskomponente das Natriumsalz  
der Sulfoisophthalsäure beinhalten. Die polymerisierten Polyethylenglykole

(PEG) besitzen Molmassen von 200-1000 und ergeben nach ihrer Polymerisation mit Ethylenglykol und Terephthalsäure Polyester mit Molgewichten von 2 000-10 000.

5 **DEG** steht für eine Di(oxyethylen)oxy -Gruppe mit  $s = 0 - 80$ .

Jedes **(En)** steht für eine Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppe, die aus 2 bis 100 Oxyalkylengruppen aufgebaut ist, wobei  $t = 0-25$  ist und die Alkylgruppen 2-6 C-Atome enthalten. In den meisten Fällen handelt es sich bei den  
10 Poly(oxyalkylen)oxy-Gruppen um Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen, wobei die Molekulargewichte erheblich variieren können. Neben Poly(oxyethylen)oxy-Gruppen können auch Poly(oxypropylen)oxy-Gruppen vertreten sein sowie alle denkbaren Mischungen. In DE 14 69 403 wird z.B. ein Verfahren zur oberflä-  
15 chenverändernden Behandlung von aus Polyestern abgeleiteten Artikeln beschrieben. Dabei sind die hergestellten Polyester aus ET-Einheiten aufgebaut mit ET:POET=2-6:1, wobei Polyethylenglykole mit Molgewichten von 1000-4000 eingesetzt werden. US 3 959 230 beansprucht ET/POET-Polyester mit ET:POET=25:75-35:65, wobei niedermolekulare Polyethylenglykole mit Molge-  
20 wichten von 300-700 eingesetzt werden und die gewonnenen Polyester Molgewichte von 25 000-55 000 aufweisen.

Jedes **(CAR)** steht für eine Carbonylgruppe ( $C=O$ ) einer Carbonateinheit, wobei  $r$  eine Zahl von 0 bis 80 darstellt. Es zeigt sich, daß durch Einbau von Carbonatgruppen in Form von Kohlensäureestern in das Polymergerüst die  
25 Performance der Schmutzlösepolymeren weiterhin gesteigert werden kann. Einerseits lassen sich Polymere dieses Typs leichter dispergieren, zum anderen ist es möglich, mit Hilfe von Kohlensäureestern fließfähige, pumpbare Polymere zu erhalten, was hinsichtlich der meist üblichen Konfektionierung deutliche Vorteile bringt.

30 Die durch die obige empirische Summenformel beschriebenen Schmutzlösepolymeren auf Poly- bzw. Oligoesterbasis besitzen Molekulargewichte zwischen 200 und 100 000. Bevorzugt sind meist Molekulargewichte im Bereich von 500 bis 25 000.

35 Neben dieser Klasse von Schmutzlösepolymeren können im Rahmen der Formulierungen auch Cellulose-Derivate eingesetzt werden. Solche Produkte sind kommerziell erhältlich z.B. als Hydroxyether der Cellulose unter der Produktbezeichnung METHOCEL (Dow). Bevorzugt sind Cellulose-Derivate mit

C1-C4-Alkyl- und C4-Hydroxyalkylcellulosen (US 4 000 093). Als weitere Gruppe von Schmutzlösepolymeren können auch Poly(vinylester)-Verbindungen eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Ppropfpolymerisate von Polyvinylacetat und Polyoxyethylenglykol bevorzugt. Produkte dieser Art sind  
5 marktgängig wie z.B. SOKALAN HP 22 (BASF).

Soweit Schmutzlösepolymeren in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt werden, beträgt der Gehalt 0,01 bis 10,0 Gew.-%. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die entsprechende Formulierung.

10

f) Chelatbildende Agentien: In den erfindungsgemäßen Formulierungen sind optional auch Eisen- und Manganionen unter Chelatbildung komplexierende Agentien enthalten, die zu der Gruppe der Aminocarboxylate, Aminophosphonate und polyfunktionalisierten Aromaten (z.B. Dihydroxybenzolsulfonsäurederivate) gehören. Auch Mischungen der verschiedenen Chelatisierungs-Agentien  
15 sind wirksam. Ein bevorzugtes bioabbaubares chelatbildendes Agens ist Ethylendiamindisuccinat. Die vorgenannten Agentien werden in Anteilen von 0,1 bis 10 %, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,0 %, der Waschmittelformulierung eingesetzt.

20

g) Komponenten zur Entfernung von Ton- oder Lehmschmutz und Verhinderung der Wiederanschmutzung: Die erfindungsgemäßen Formulierungen können zu diesem Zweck alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, Amine, unabhängig davon, ob es sich hier um mono-, oligo- oder polymere Amine handelt, enthalten.  
25 Für feste Formulierungen liegt die Einsatzmenge bei 0,01 bis 10 %, bei Flüssigformulierungen bei 0,01 bis 5 % der Gesamtformulierung. Andere Gruppen von Verbindungen, die diese Eigenschaften aufweisen, sind kationische Verbindungen (wie in EP-A-0 111 984), zwitterionische Polymere (wie in EP-A-0 112 592) oder Carboxymethylcellulose, die ebenfalls das Schmutz-  
30 tragevermögen einer Waschflotte zu steigern vermögen.

h) Polymere Dispersionshilfen (Cobuilder): Diese Additive werden in Mengen von 0,1 bis 7,0 % der erfindungsgemäßen Gesamtformulierung eingesetzt, wobei es sich um Polycarboxylate oder um Polyethylenglykole handelt, die  
35 sowohl die Wirkung des eingesetzten Builders verstärken als auch Inkrustierungen und Wiederanschmutzungen verhindern und bei der Ablösung von Parti-

kelschmutz eine Rolle spielen. Die hier einsetzbaren Verbindungen werden durch Polymerisation oder Copolymerisation von geeigneten ungesättigten Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridmonomeren erhalten. Hier sind Polyacrylate aber auch Maleinsäureanhydrid/Acrylsäure-Copolymerisate bevorzugt.

Die Molekulargewichte der ersteren bewegen sich in einem Bereich von 2 000 bis 10 000, bevorzugt 4 000 bis 7 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 4 000 bis 5 000. Geeignete Copolymerisate weisen Molgewichte von 2 000 bis 100 000, bevorzugt 5 000 bis 75 000 und besonders bevorzugt 7 000 bis 65 000 auf. Verwendbare Polyethylenglykole weisen Molgewichte im Bereich 500 bis 100 000, besonders bevorzugt 1 500 bis 10 000 auf. Auch Polyasparagat und -glutamat können zusammen mit Zeolith-Buildern eingesetzt werden, wobei die verwendbaren Polyasparagat mittlere Molgewichte von ca. 10 000 aufweisen.

i) Optische Aufheller: Alle nach dem Stand der Technik bekannten optischen Aufheller sind in den erfindungsgemäßen Formulierungen einsetzbar. Sie werden zu 0,05 bis 1,2 %, bezogen auf die Gesamtformulierung, eingearbeitet. Einige nicht einschränkende Beispiele für geeignete Verbindungsgruppen seien im folgenden genannt: Stilbenderivate, Pyrazoline, Cumarin, Carbonsäuren, Methincyanine, Dibenzothiophen-5,5-dioxid, Azole, 5- und 6-gliedrige Heterocyklen.

j) Schauminhibitoren: Je nach genauer Zusammensetzung (d. h. Schäumvermögen der verwendeten Tenside) und Art des Schauminhibitors müssen 0 bis 5 % (bezogen auf Gesamtformulierung) davon eingesetzt werden. Monofettsäuresalze werden in einer Menge von 0 bis zu 5 %, bevorzugt 0,5 bis 3 % eingesetzt, Silicone werden in einer Menge bis zu 2 %, bevorzugt 0,01 bis 1 % und besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,5 % eingesetzt. Zu den Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Schauminhibitor eingesetzt werden können, gehören Monofettsäuren und ihre Salze mit C-Kettenlängen von 10 bis 24, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Auch hochmolekulare nicht oberflächenaktive Verbindungen, wie Paraffine, Fettsäureester (z. B. Triglyceride), aliphatische Ketone, N-alkylierte Amino-triazine oder Di- bis Tetraalkyldiaminchlortriazine, Monostearylphosphate und Monostearylalkoholphosphatester können eingesetzt werden. Auch Mischun-

gen von Siliconen und Silan-modifizierte Silikaten, i. a. mit Polyalkylen-glykolen als Lösungsmittel, können als Schauminhibitoren eingesetzt werden.

5 k) Textilweichmacher: Verschiedene im Waschprozess verwendbare Textilweichmacher können hier verwendet werden, besonders jedoch Smectit-Tone sowie andere weichmachende Tone in Mengen zwischen 0,5 und 10 % (bezogen auf die Gesamtformulierung). Die vorgenannten Weichmacher können in Kombination mit anderen Weichmachern wie Aminen und den verbreiteten kationischen Weichmachern verwendet werden.

10 l) Tenside: Neben den anionischen Gemin tensiden gemäß der Formel (I) können jeweils Kombinationen oder einzelne der im folgenden genannten Tenside mit den Gemin tensiden in den erfindungsgemäßen Formulierungen kombiniert werden. Hierbei werden 0,1 bis 70 % dieser Tenside eingesetzt:

15 Ohne die Formulierungen darauf einzuschränken, seien als Beispiele für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, 20 Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Derivate von Alkylaminen, Alkylaminoxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside und Alkylglucamide (z. B. N-Methyl- 25 alkylglucamide) sowie nichtionische Gemin tenside bzw. verbrückte nichtionische Tenside (wie in WO 95/19951 (Polyhydroxyaminverbindungen), WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 sowie WO 95/20026 beschrieben) genannt.

30 Als Beispiele für anionische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate,  $\alpha$ -Olefin sulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäurederivate (einschließlich der in WO93/25646 beschriebenen), Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere Alkoholsulfate (primär und sekundär), Alkoholethersulfate, 35 Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphateestern, Tauride, Isethionate, lineare Alkyl-

benzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate (wie DOWFAX-Typen der Firma Dow), Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkenylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether genannt.

Als Beispiele für kationische gängige grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate genannt.

Als Beispiele für ampholytische und betainische grenzflächenaktive Substanzen, die für Kombinationen eingesetzt werden können, seien Carbobetaine, wie z. B. Kokosacylamidopropyldimethylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Di-methylammoniohexanoat -acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl (oder- diethyl-)betain - alle mit C-Kettenlängen zwischen 10 und 18, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin genannt. Die oben erwähnten Amin-N-oxide können auch in polymerer Form vorliegen, wobei ein Verhältnis Amin- zu Amin-N-oxid von 10 : 1 bis 1 : 1 000 000 vorliegen muß. Die mittlere Molmasse beträgt 500 bis 1 000 000, besonders bevorzugt jedoch 5 000 bis 100 000.

m) Weitere Komponenten: Weitere Komponenten können in die Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittelformulierungen eingebaut werden: Weitere Träger, Hydrotropica, Prozesshilfsmittel, Farbstoffe oder Pigmente, Parfums, Lösungsmittel für Flüssigformulierungen (besonders bevorzugt sind Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 Hydroxygruppen), feste Füller für Stückseifenformulierungen, Perlglanzmittel, z. B. Distearoylglyceride, Konservierungsmittel, Pufferungssysteme und so weiter. Sollte ein höheres Schäumvermögen der Formulierung, wie z. B. in einigen Körperpflegemitteln, erforderlich sein, so kann dieses z. B. durch den Zusatz von C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-Alkanolamiden (in Konzentrationen von 1 bis 10 % der Gesamtformulierung) erhöht werden. Auch weitere wasserlösliche Magnesiumsalze können



zur Erhöhung des Schäumvermögens und der Fettlösekraft in Mengen von 0,1 bis 2 % zugesetzt werden.

Wenn notwendig, können einige der obengenannten Tensidkomponenten auch durch Adsorption auf poröse hydrophobe Substanzen stabilisiert und mit  
5 einer weiteren hydrophoben Schicht versiegelt in die Formulierung eingearbeitet werden.

Verwendung: Die erfindungsgemäßen Formulierungen können sehr vielseitig verwendet werden wie z. B. als Hautreiniger, Badezusatz, Duschbad, Gebiß-  
10 reiniger, Haarwasch- und -pflegemittel, Rasierseife, Pre-shaving, Desinfektionsmittel, Dispergiermittel, Universalwaschmittel und Feinwaschmittel, sowohl in flüssiger Form als auch als Pulver oder Granulat, für Textilien, Hand- und Maschinengeschirrspülmittel, Haushaltsreiniger und Industriereiniger.

15

### Beispiele

Die folgenden Beispiele, die keinen die Ansprüche einschränkenden Charakter haben sollen, zeigen die positiven anwendungstechnischen Eigenschaften der  
20 Geminitside gemäß Formel (I), die sie für den Einsatz in den o. g. Verwendungszwecken prädestinieren.

#### A) Reinigung von harten Oberflächen

Zur Bestimmung der Reinigungswirkung an harten Oberflächen wurden je 7  
25 Trägerstreifen aus Hart-PVC (455 x 39 x 2,5 mm) eng nebeneinander gelegt und auf einer Seite der Trägerstreifen eine weiße PVC-Folie (400 x 400 mm) blasenfrei aufgelegt. Anschließend wurden Schablonen aus PVC (300 x 350 x 3 mm) mit 260 x 280 mm-Ausschnitt so auf die Folie plaziert, daß der Ausschnitt über der Mitte der Folie lag. Innerhalb des Ausschnittes  
30 wurden 2 g eines Testschmutzes (7 Gew.-% Spezialschwarz 4, Fa. Degussa, 17 Gew.-% Myritol 318, Fa. Henkel, 40 Gew.-% Prozeßöl 310, Fa. Esso, 36 Gew.-% Exxon DSP 80/100, Fa. Exxon) mittels eines Flachpinsels auf der Folie verteilt. Die Trägerstreifen wurden mit einem Messer getrennt. Je ein Teststreifen wurde dann in die Metallführungsschiene eines Dardner-

Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerätes (Modell M-105-A, Fa. Erichsen) gelegt und mit einem feuchten Schwamm, der in einem Schlitten plazierte war, mit 16 ml der zu untersuchenden tensidhaltigen Formulierung (Tensidgehalt: 1 Gew.-%) gereinigt. Dies geschah durch 10 maliges Hin- und Herbewegen des Schlittens. Nach dem Trocknen der Teststreifen wurde die PVC-Folie vom Trägerstreifen gelöst und mit der gereinigten Seite nach oben auf weiße Pappe geklebt. Die Reinigungsleistung der jeweiligen tensidhaltigen Formulierung wurde spektralphotometrisch mit Hilfe eines Spektralphotometers "datacolor 3890" bei einer Wellenlänge von 560 nm relativ zu einem Weißstandard (= 100 %) und einem angeschmutzten Standard (= 0 %) bestimmt.

(Vergleichsbeispiel):

Als Standardformulierung wurde die Reinigungsleistung eines markt-gängigen Allzweckreinigers mit 65 % bestimmt.

Erfindungsgemäße Beispiele:

Die Reinigungsleistungen der erfindungsgemäßen anionischen Gemin tenside wurden anhand der folgenden Rezeptur bestimmt:

anionisches Gemin tensid:	3,0 Gew.-%
Marlipal O 13/80*:	1,0 Gew.-%
Kokosfettsäure-Na-salz:	0,25 Gew.-%

\*) C<sub>13</sub>-Alkohol mit 8 Ethylenoxideinheiten (Fa. Hüls)

Folgende anionische Gemin tenside wurden untersucht:

1: Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = C_7-C_9\text{-Alkyl}$ ,  $R^2 = C_6H_{12}$ ,  
 $X = Y = (C_2H_4O)_{a,b}SO_3Na$ ,  $a + b = 8$ ,  $z = 1$ ;

2: Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = C_7-C_9\text{-Alkyl}$ ,  $R^2 = C_6H_{12}$ ,  
 $X = Y = (C_2H_4O)_{a,b}SO_3Na$ ,  $a + b = 20$ ,  $z = 1$ ;

3. Gemäß Formel (I), mit  $R^1 = R^3 = C_7-C_9\text{-Alkyl}$ ,  $R^2 = C_2H_4$ ,  
 $X = Y = (C_2H_4O)_{a,b}SO_3Na$ ,  $a + b = 16$ ,  $z = 1$ ;

#### Beispiel 1:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 1 enthaltenden Rezeptur wurde mit 72 % bestimmt und ist somit höher als die im Vergleichsbeispiel genannte.

#### Beispiel 2:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 2 enthaltenden Rezeptur wurde mit 74 % bestimmt und ist damit höher als die im Vergleichsbeispiel genannte.

#### Beispiel 3:

Die Reinigungsleistung der Verbindung 3 enthaltenden Rezeptur wurde mit 66 % bestimmt und ist damit höher als die im Vergleichsbeispiel genannte.

### B) Waschvermögen von Textilien

Zur Bestimmung des Waschvermögens von Textilien wurde die Waschtrommel einer marktgängigen Haushaltswaschmaschine mit 4 kg (für 95 °C und 60 °C-Wäsche) bzw. mit 1 kg (für 30 °C-Wäsche) sauberem Baumwoll-Ballastgewebe von der Fa. Carl Laarmann (Art.-Nr. 5005 HE) beschickt. Weiterhin wurden mit Hautfett-Pigment-Anschmutzung behandelte Prüfläppchen der WFK-Testgewebe GmbH mit der testverschmutzten Seite nach oben auf ein weißes Baumwollhandtuch (Fa. Carl Laarmann, Art.-Nr.: HL DIN G 25) aufgenäht. Das so präparierte Baumwollhandtuch wurde in die Trommel der Haushaltswaschmaschine zum Ballastgewebe gegeben. Folgende WFK-Testgewebe wurden verwendet:

Baumwolle (BW).	10 D
Baumwoll-Polyester.Mischgewebe (MG):	20 D
Polyester (PE):	30 D

Die Waschvermögen der erfindungsgemäßen anionischen Geminitside wurden anhand der folgenden Rezeptur eines flüssigen Vollwaschmittels bestimmt:

	Anionisches Geminitsid	13,0 Gew.-%
5	MARLIPAL 24/70 <sup>*1</sup>	15,5 Gew.-%
	KOH, 50 %ig	3,9 Gew.-%
	Kokosfettsäure	10,0 Gew.-%
	Triethanolamin	5,0 Gew.-%
	1,2-Propylenglykol	3,0 Gew.-%
10	Ethanol	8,0 Gew.-%
	Dequest 2060 S <sup>*2</sup>	1,5 Gew.-%
	Rest zu 100 Gew.-%Wasser	

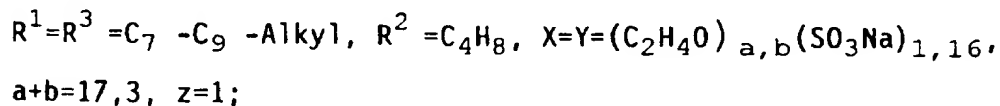
\*1 C<sub>12/14</sub> -Alkohol mit 7 Ethylenoxideinheiten (Fa. Hüls)

15 \*2 Diethylentriamin-penta-(meth.phosph.säure) (Fa. Monsanto)

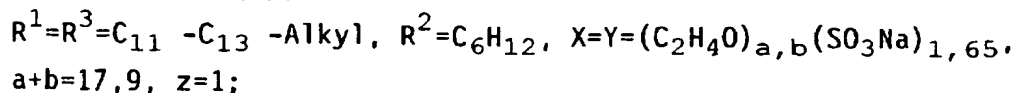
Die Einsatzmenge des flüssigen Vollwaschmittels betrug jeweils 25 g pro Waschgang. Nach erfolgter Wäsche wurden die WFK-Testgewebe getrocknet. Die Bestimmung des Waschvermögens erfolgte spektralphotometrisch durch Ermittlung der Remission mit Hilfe des Spektralphotometers datacolor 3890 (Weißstandard: 100 % Remission, testangeschmutztes Gewebe: 0 % Remission).

25 Folgende anionische Geminitside wurde untersucht:

4: Gemäß Formel (I), mit



30 5: Gemäß Formel (I), mit



Um die Waschvermögen besser beurteilen zu können, wurde anstelle der Geminatenside im Vergleichsbeispiel das üblicherweise verwendete MARLON PS (sek.-Alkansulfonat-Na-salz), Hüls AG) in der gleichen Konzentration in die o. g. Rezeptur eingesetzt.

5 Gefundene Remissionswerte in %:

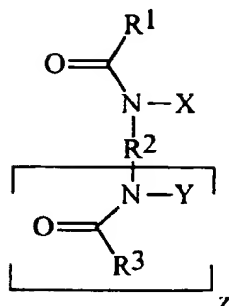
	In der Rezeptur verwendetes Tensid	PE 30 °C	MG 30 °C	MG 60 °C	60 °C	BW 95 °C	BW
	-----						
10	sek. Alkansulfonat-Na-salz (nicht erfindungsgemäß)	49	44	30	24	25	
	4	58	44	30	30	31	
	5	52	48	33	30	40	
	-----						

15 Es zeigt sich, daß 4 und 5 gleiche bzw. wesentlich bessere Remissionswerte bewirken als das sek.-Alkansulfonat-Na-Salz.

**Patentansprüche:**

1. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I als Bestandteil von Wasch-, Reinigungs- und Körperpflege mitteln

(I),



wobei in der Formel I  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  einen Spacer, der 0 bis 100 Alkoxygruppen enthält, und X oder Y einen Substituenten der Formel II



mit  $\alpha = 0$  bis 50,

$\beta = 0$  bis 60

und  $\alpha + \beta = 1$  bis 100,

und X oder Y einen Substituenten der Formel III oder

X und Y unabhängig voneinander Substituenten der Formel III



wobei FR für einen funktionellen Rest  $-\text{CH}_2-\text{COOM}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OM})_2$ ,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_2\text{H}_3-\text{CO}_2\text{M}'$  oder  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$  mit M, M' = Alkali-, Ammonium-, Alkanolammonium- oder 1/2 Erdalkaliion steht,

mit  $\gamma = 0$  bis 20,

$\delta = 0$  bis 20

und  $\gamma + \delta = 1$  bis 40 ,

und wobei die Alkoxideinheiten bei den Verbindungen gemäß den Formeln II und III statistisch oder blockweise eingebunden sind und die Reihenfolge beliebig ist,

bedeutet,

und wobei der Substitutionsgrad  $Z = 1$  bis 10 beträgt.

- 5 2. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Kohlenwasserstoffreste  $R^1$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für einen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^2$  einen  
10 Spacer, bestehend aus einer unverzweigten oder verzweigten Kette mit 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, die 0 bis 20 Sauerstoff-, 0 bis 20 Stickstoff-, 0 bis 4 Schwefel- und/oder 0 bis 3 Phosphoratome enthält und die 0 bis 20 Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl-, Amino- und/oder Acylaminogruppen enthält, bedeutet.
- 15 3. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Geminitside bei gleicher Grundstruktur eine Mischung von Homologen mit verschiedenen langen lipophilen Kohlenwasserstoffresten sind.
- 20 4. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die Geminitside bei gleicher Grundstruktur eine Mischung von Homologen mit verschiedenen langen Spacern  $R^2$  sind.
- 30 5. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Geminitside bei gleicher Grundstruktur eine Mischung von Homologen mit verschiedenen langen Alkoxyketten im Spacer  $R^2$  und/oder in den funktionellen Gruppen X und Y sind.
- 35 6. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß weitere anionische, nichtionische, kationische, betainische und/oder amphotere grenzflächenaktive Verbindungen enthalten sind.

- 5 7. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als nichtionische grenzflächenaktive Verbindungen Fettsäureglyceride, Fettsäurepolyglyceride, Fettsäureester, Alkoxylate von C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub>  
10 - Alkoholen, alkoxylierte Fettsäureglyceride, Polyoxyethylenoxypropylenglykolfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-Rhizinusöl- oder gehärtete Rhizinusölderivate, Polyoxyethylenlanolinderivate, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylamine, Derivate von Alkanolaminen, Derivate von Alkylaminen, Alkylaminooxide, Derivate von Eiweißhydrolysaten, Hydroxymischether, Alkylpolyglycoside, Alkylglucamide, nichtionische Geminitside und nichtionische verbrückte Tenside und deren Mischungen eingesetzt werden.
- 20 8. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als anionische grenzflächenaktive Verbindungen Seifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäurederivate, Sulfonate höherer Fettsäureester, höhere primäre und sekundäre Alkoholsulfate, Alkoholethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Sulfate von alkoxylierten Carbonsäurealkanolamiden, Salze von Phosphate-  
25 stern, Tauride, Isethionate, lineare Alkylbenzolsulfonate, verbrückte Alkylbenzolsulfonate, Alkylarylsulfonate, Sulfate der Polyoxyethylenfettsäureamide und Derivate von Acylaminosäuren, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl- und Dialkylsulfosuccinate, Alkyl- oder Alkenylsarcosinate und sulfatierte Glycerinalkylether und deren Mischungen eingesetzt werden.
- 30 9. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
- 35



dadurch gekennzeichnet,

daß als kationische grenzflächenaktive Verbindungen Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkyldimethylbenzylammoniumsalze, Imidazoliniumderivate, Alkylpyridiniumsalze, quaternierte Fettsäureester von Alkanolaminen, Alkylisochinoliniumsalze, Benzethoniumchloride und kationische Acylaminosäurederivate eingesetzt werden.

10. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß als grenzflächenaktive Betaine und Ampholyte Kokosacylamidopropylbetain, Acylamidopentandiethylbetain, Dimethylammoniohexanoat-acylamidopropan-(oder -ethan-)dimethyl (oder -diethyl-)betain mit C-Kettenlängen von 10 bis 18 C-Atomen, Sulfobetaine, Imidazolinderivate, Sojaöllipide und Lecithin und deren Mischungen eingesetzt werden.

11. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Formulierungen zum Reinigen von Textilien.

12. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Formulierungen zum Reinigen von harten Oberflächen.

13. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Formulierungen zum manuellen Spülen.

14. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Formulierungen zum Reinigen von Haut und Haar.

15. Verwendung von mindestens 0,1 Gew.-% anionischen Geminitsiden der allgemeinen Formel I gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als Bestandteil von Körperpflegemitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 97/01298

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D1/28 C11D1/10 C11D1/34 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P, L	DE 44 40 328 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 15 May 1996	1,2
Y, P	see claims 1,2,11,13,14,17-19; examples ---	1,2,6-15
Y	WO 95 19955 A (PROCTER & GAMBLE) 27 July 1995 cited in the application see claims 1-7; examples -----	1,2,6-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 1997

Date of mailing of the international search report

04.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4440328 A	15-05-96	AU 3567895 A WO 9614926 A	06-06-96 23-05-96
-----	-----	-----	-----
WO 9519955 A	27-07-95	NONE	
-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tem ales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01298

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D1/28 C11D1/10 C11D1/34 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P, L Y,P	DE 44 40 328 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 15.Mai 1996 siehe Ansprüche 1,2,11,13,14,17-19; Beispiele	1,2 1,2,6-15
Y	--- WO 95 19955 A (PROCTER & GAMBLE) 27.Juli 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-7; Beispiele -----	1,2,6-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04.09.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01298

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4440328 A	15-05-96	AU 3567895 A	06-06-96
		WO 9614926 A	23-05-96
-----			
WO 9519955 A	27-07-95	KEINE	
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**